

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-216847

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 47/232		9049-4H	C 0 7 C 47/232	
B 0 1 J 31/02	1 0 2		B 0 1 J 31/02	1 0 2 X
	31/04			X
C 0 7 C 45/74		9049-4H	C 0 7 C 45/74	
C 1 1 B 9/00			C 1 1 B 9/00	K
審査請求 未請求 請求項の数9 F D 外国語出願 (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-327431	(71) 出願人	591262263 ディーエスエム エヌ. ブイ. DSM NEAMLOZE VENNOO TSHAP オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレ ン, ヘット オーバールーン 1
(22) 出願日	平成8年(1996)11月5日	(72) 発明者	アリー クイターマン オランダ国, 6136 ビーエッチ シッター ド, ハルデルストラート 13
(31) 優先権主張番号	0 9 5 0 0 9 1 0	(74) 代理人	弁理士 松井 光夫
(32) 優先日	1995年11月6日		
(33) 優先権主張国	ベルギー (B E)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 α -アルキルシンナムアルデヒドを調製する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 ベンズアルデヒドとアルカナールのアルドール縮合を経て α -アルキルシンナムアルデヒドを調製する方法に関し、ピロリジンを触媒として使用する。好ましくはアルドール縮合は酸の存在下に溶媒なしで行われ、そしてアルカナールは、ピロリジン及びベンズアルデヒドを含む混合物に全期間に亘って計量して導入される。

【効果】 比較的少量の α -ヘキシルデセナール、即ちn-オクタナールのアルドール縮合生成物が形成される故に、該方法はとりわけベンズアルデヒドとn-オクタナールのアルドール縮合により α -ヘキシルシンナムアルデヒド、とりわけ嗅覚品質の α -ヘキシルシンナムアルデヒドの調製に適する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒としての塩基の存在下におけるベンズアルデヒドとアルカナールのアルドール縮合を経て α -アルキルシンナムアルデヒドを調製する方法において、使用される触媒がピロリジンであることを特徴とする方法。

【請求項2】 式 $R-CH_2-CHO$ （ここで、Rは4～10個の炭素原子を持つアルキル基を示す）のアルカナールが使用されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 α -ヘキシルシンナムアルデヒドが、ベンズアルデヒドとn-オクタナールのアルドール縮合を経て調製されるところの請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 アルドール縮合の間に、酸がまた、反応混合物中に存在することを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 酸が、オクタン酸及び／又は酢酸であるところの請求項4記載の方法。

【請求項6】 アルドール縮合が、溶媒の不存在下に行なわれるところの請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 アルドール縮合が、80～90℃の温度で行なわれるところの請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 ベンズアルデヒド対アルカナールのモル比が、1.2～1.8であるところの請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 アルカナールが、ベンズアルデヒド及びピロリジンを含むところの反応混合物に計量して時間をかけて導入されるところの請求項1～8のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒としての塩基の存在下におけるベンズアルデヒドとアルカナールのアルドール縮合を経て α -アルキルシンナムアルデヒドを調製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非常に稀薄な反応媒体、即ちアルコール例えばメタノール、エタノール又はグリコールを含む使用される溶媒中で、塩基としてのアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属炭酸塩の存在下でのベンズアルデヒドとアルカナールのアルドール縮合を経て α -アルキルシンナムアルデヒドを調製することは公知である。

【0003】欧州特許出願公開392579号公報は、例えば、ベンズアルデヒドとオクタナールからの α -ヘキシルシンナムアルデヒドの調製を開示する。ここで、水酸化カリウムが触媒として使用され、そしてグリコールが溶媒として使用される。公知の方法の欠点は、とりわけベンズアルデヒドに関する選択率が比較的低いこと

である。更に、大量の溶媒が使用されなければならない故に、生産能力が比較的低い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 α -アルキルシンナムアルデヒドが、使用されるベンズアルデヒド及びアルカナールに関する高い選択率を伴って調製され得るところの方法を提供すること、そしてそれにより、高い生産能力が達成され得ることである。これは、触媒としてピロリジンを使用することによる本発明に従って達成される。

【0005】

【課題を解決するための手段】これは、驚くべきことに、ピロリジンが触媒として使用される結果として、ベンズアルデヒド及びアルカナールに関する高い選択率を達成することができることが分かったからであり、これに対して、他のアミンの使用ははるかに低い選択率をもたらした。

【0006】加えて、反応は溶媒なしで円滑に進み、その結果として、高められた生産能力が達成されることが分かった。更に、追加の利点は、反応混合物が簡単な方法で後処理され得ることである。好ましくは、それ故、反応は溶媒の不存在下で行なわれる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、アルカナールとして、例えば、式 $R-CH_2-CHO$ のアルデヒドを使用することができる。ここで、Rは、好ましくは4～10個の炭素原子を持つアルキル基、とりわけ6～7個の炭素原子を持つアルキル基を示す。ベンズアルデヒドは、アルドール縮合の間に不活性であるところの基によりベンゼン環において置換されていてもよく、又は置換されていなくてもよい。

【0008】使用されるべきベンズアルデヒド対アルカナールの比は、特に重要ではない。アルカナールの通常高い反応する傾向及びアルカナールの付随する自己縮合のために、アルカナールに対してベンズアルデヒドの過剰量が通常使用される。好ましくは1.0～2.5、とりわけ1.2～1.8のベンズアルデヒド対アルカナールのモル比が使用される。好ましくは、アルカナールは、ベンズアルデヒド及びピロリジンを含むところの反応混合物に計量して時間をかけて導入される。本発明の方法は、とりわけ、ベンズアルデヒドとn-オクタナールのアルドール縮合により α -ヘキシルシンナムアルデヒドを調製するため、とりわけ、嗅覚品質の α -ヘキシルシンナムアルデヒドを調製するために適している。実際、触媒としてピロリジンを用いるベンズアルデヒドとオクタナールのアルドール縮合において、比較的少量のみの α -ヘキシル-デセナール、即ちオクタナールのアルドール縮合生成物が形成されることが分かった。 α -ヘキシル-デセナールは、 α -ヘキシルシンナムアルデヒドから蒸留により容易に分離されることができず、そ

して臭いの品質に不利な効果を有する。

【0009】アルドール縮合が実行されるところの温度は重要ではなく、そして実際にはしばしば50～100℃、好ましくは75～95℃、とりわけ80～90℃である。

【0010】アルドール縮合において使用されるピロリジンの量は、広い範囲内で変化することができ、そして使用されるアルカナールの量に基いて計算されて0.05～0.5モル当量、とりわけ0.07～0.20モル当量である。 α -ヘキシルシンナムアルデヒドの調製において最も良好な結果は、使用されるオクタナールの量に基いて、ピロリジンの0.12～0.15モル当量により達成された。

【0011】アルドール縮合の間に、酸のある量が好ましくはまた存在する。これは、選択率がそれにより更により一層増加され得ることが分かったからである。適切な酸は、例えば、カルボン酸とりわけ酢酸及び／又はオクタン酸、鉱酸とりわけ硫酸又は塩酸、又は有機酸例えばp-トルエンスルホン酸である。酸の量は、好ましくはアルカナールの1グラム当り酸の0.05ミリグラム当量より多く、とりわけアルカナールの1グラム当り酸の0.1～1ミリグラム当量である。

【0012】アルドール縮合の後に得られた反応混合物から、次に下記に示す簡単な方法で、所望なら嗅覚品質の α -アルキルシンナムアルデヒドを分離することができる。例えば、NaOH溶液で粗反応混合物を洗浄し、そして酸で中和し、続いて相分離して、その後有機物を蒸留し、アルドール縮合に循環使用され得るベンズアルデヒドがその方法において取り出され、そして主として α -アルキルシンナムアルデヒドより成るところの主フラクションが分離され、あるいは所望なら、嗅覚品質の α -アルキルシンナムアルデヒドを得るためにもう一度蒸留にかけられる。

【0013】本発明の方法は、バッチ法又は連続法のいずれにおいても実行され得る。

【0014】本発明は今、限定されることのない次の実施例に関して更に詳細に説明されるであろう。

【0015】

【実施例】

【0016】

【実施例I】タービン攪拌機、水冷却器、計量導入管及び熱電対を備えたところの0.25リットルの体積を持つ二重壁式ガラス製反応器は、91.8グラムのベンズアルデヒド(0.86モル)、6.15グラムのピロリジン(0.086モル)及び(安定剤としての)0.15グラムのジフェニルアミンを次々に充填された。反応器の内容物は次いで、油恒温槽により85℃に加熱された。貯蔵器から、n-オクタナールが次に、計量ポンプにより液体表面下に計量して導入された。酸含量が酢酸によりオクタナール1グラム当りの0.25ミリグラム

当量に設定されたとところの合計74.8グラムのオクタナール(0.58モル)が、3時間に亘って計量して供給される。オクタナールが計量して導入された後、反応が更に15分間継続され、そして内容物は次に室温に冷却され、そしてGLCにより分析された。

【0017】ベンズアルデヒド(bald)の転換率は65.6%に達し、そしてオクタナールの転換率は100%に達した。 α -ヘキシルシンナムアルデヒド(α -hex)を与えるためのベンズアルデヒド及びオクタナールの選択率は、夫々94.9%及び96.2%であり、一方、 α -ヘキシルデセナール(α -HD)を与えるためのオクタナールの選択率は1.0%であった。

【0018】

【比較例A～E】実施例Iにおいて述べられたと類似する方法で、触媒としてのピロリジンが夫々、ピペリジン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、トリエチルアミン及びd,1-フェニルアラニンにより置き換えられたことを除き、下記に掲げられた実験が実行された。結果は表1に示されている。

20 【0019】

【表1】

30

40

50

表1

アミン	オクタナールの 転換率(%)	baldの転 換率(%)	オクタナールに 関する α -hexの 選択率(%)	オクタナールに 関する α -HDの 選択率(%)	オクタナールに 関する合計の 選択率(%)	baldに関する α -hexの 選択率(%)
ピペリジン	84.2	29.3	45.1	32.3	77.4	84.3
ジエチルアミン	68.9	14.0	12.0	44.0	56.0	38.4
n-プロピルアミン	68.6	18.3	40.2	7.4	47.6	97.5
トリethylアミン	2.0	1.2	0.0	35.3	35.3	0.0
フェニルアラニン	75.0	18.8	21.1	58.2	79.3	55.7

【0020】

【実施例 I I】反応は、冷却器、タービン攪拌機（6羽根）、熱電対及び液中に沈めた計量導入管を備えた2.5リットルの二重壁式ガラス製反応器中で実行された。1065グラムのベンズアルデヒド（10.0モル）、48.8グラムのピロリジン（0.679モル）及び1.8グラムのジフェニルアミンの混合物が85℃に加熱された。180分間に亘って、878グラムの酸性にされた（0.34ミリグラム当量/グラム）オクタナール（6.648モル）が85℃において計量して導入された。オクタナールの酸化性は、16.9グラムの酢酸（0.281モル）でもたらされた。反応は、更に15分間、85℃において継続された。反応混合物は65℃に冷却され、そして500.3グラムの5%強度のNa

10

20

30

40

50

OH水溶液（0.625モル）により15分間、50℃で洗浄された。50℃において15分間、78グラムの酢酸（1.30モル）により中和した後、反応混合物は、5～6分間に亘って50℃で分離された。有機物層（1869.8グラム）は、25.5%のベンズアルデヒド、2.1%のオクタナール、59.8%の α -ヘキシルシンナムアルデヒド及び4.6%の α -ヘキシルデセナールを含んでいた。ベンズアルデヒド及びオクタナールの転換率は夫々、55.2%及び95.5%であった。 α -ヘキシルシンナムアルデヒドを製造することにおける選択率はベンズアルデヒドに関して93.5%であり、そしてオクタナールに関して81.4%であった。

【0021】

【実施例 III】反応は、実施例 I I と同一の反応器中でかつ同一の方法で実行された。1065グラムのベンズアルデヒド（10.0モル）、73グラムのピロリジン（1.02モル）及び1.8グラムのジフェニルアミンの混合物が85℃に加熱された。180分間に亘って、875グラムの酸性にされた（0.20ミリグラム当量/グラム）オクタナール（6.69モル）が85℃において計量して導入された。反応混合物は65℃に冷却され、そして970グラムの0.76Mの Na_2CO_3 水溶液で15分間、50℃において洗浄された。100グラムの酢酸（1.68モル）により中和した後、反応混合物は、15分間に亘って50℃で分離された。有機物層（1864グラム）は、19.9%のベンズアルデヒド、0.3%のオクタナール、72.6%の α -ヘキシルシンナムアルデヒド及び0.7%の α -ヘキシルデセナールを含んでいた。ベンズアルデヒド及びオクタナールの転換率は夫々、65.0%及び99.4%であった。 α -ヘキシルシンナムアルデヒドを製造することにおける選択率はベンズアルデヒドに関して95.9%であり、そしてオクタナールに関して94.1%であった。

【0022】

【実施例 I V】反応は、開放型タービン攪拌機（D=100mm）及び攪拌機羽根の近くに位置付けられているところの液中に沈めた計量導入管を備えた30リットルの反応器（D=300mm）中で実行された。反応器は N_2 により不活性化され、そして60℃に予熱された。8300グラムのベンズアルデヒド（78.1モル）、561グラムのピロリジン（7.8モル）及び16グラムのジフェニルアミンが反応器中に計量して導入され、そして次に、85℃に加熱された。180分間に亘って、81グラムの酢酸（1.35モル）を混合された6745グラムのオクタナール（52.1モル）が85℃において計量して導入された。反応は、更に15分間、85℃において継続された。

【0023】反応器内容物が65℃に冷却された後、3

930グラムの5%強度のNaOH水溶液が加えられ、そして混合物は50℃で15分間攪拌された。反応混合物は次に、790グラムの酢酸(13.0モル)により中和され、そして50~55℃において15分間攪拌された。15分間の50℃における分離の後、有機物相(14.2キログラム)は蒸留された。有機物相は、19.1%のベンズアルデヒド、0.2%のオクタナール、75.0%の α -ヘキシルシンナムアルデヒド及び0.5%の α -ヘキシルデセナールを含んでいた。

【0024】有機物相は、減圧(p=5~10ミリバー *10

*ル) 下で蒸留された。軽質分が取り除かれた後、ベンズアルデヒドの過剰量が蒸留により除去された。これは調製に循環使用され得る。少しの中間フラクションが除去された後、 α -ヘキシルシンナムアルデヒドが次に、98%を超える純度を持つ主フラクションとして分離された。減圧(p=5~10ミリバー)下におけるこの主フラクションの再蒸留は、前留分の少量が分離された後、嗅覚品質でありかつ純度が99%を超える α -ヘキシルシンナムアルデヒドの主フラクションを与えた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 フベルタス ヨハネス アドリアヌス デ
ーレマンズ
オランダ国, 6191 イーエヌ ピーク (エ
ル.), ヘレンホフストラート 13

20

※

※ (72)発明者 リチャード グリーン
オランダ国, 6161 ティーケー グレー
ン, マーンストラート 10
(72)発明者 アンナ マリア コルネリア フランシス
カ カステリーネズ
オランダ国, 6176 ジュービー ピーク,
メルゲラッカー 24

【外国語明細書】

1. Title of The Invention

METHOD FOR PREPARING AN α -ALKYLCINNAMALDEHYDE

2. Claims

- (1) Method for preparing an α -alkylcinnamaldehyde via aldol condensation of a benzaldehyde and an alkanal in the presence of a base as a catalyst, characterized in that the catalyst employed is pyrrolidine.
- (2) Method according to Claim 1, characterized in that an alkanal of the formula $R-CH_2-CHO$ is employed, where R represents an alkyl group having 4-10 C atoms.
- (3) Method according to Claim 1 or 2, wherein α -hexylcinnamaldehyde is prepared via aldol condensation of benzaldehyde and n-octanal.
- (4) Method according to any one of Claims 1-3, characterized in that during the aldol condensation an acid is also present in the reaction mixture.
- (5) Method according to Claim 4, wherein the acid is octanoic acid and/or acetic acid.
- (6) Method according to any one of Claims 1-5, wherein the aldol condensation is carried out in the absence of a solvent.
- (7) Method according to any one of Claims 1-6, wherein the aldol condensation is carried out at a temperature of between 80 and 90°C.
- (8) Method according to any one of Claims 1-7, wherein the molar ratio of benzaldehyde to alkanal is between 1.2 and 1.8.
- (9) Method according to any one of Claims 1-8, wherein the alkanal is metered in over time to a reaction mixture which contains the benzaldehyde and the pyrrolidine.

3. Detailed Description of The Invention

The invention relates to a method for preparing an α -alkylcinnamaldehyde via aldol condensation of a benzaldehyde and an alkanal in the presence of a base as a catalyst.

It is known to prepare α -alkylcinnamaldehydes via aldol condensation of a benzaldehyde and an alkanal in the presence of an alkali metal hydroxide or an alkali metal carbonate as the base, in highly dilute reaction media, the solvent employed comprising alcohols, for example methanol, ethanol or glycols.

EP-A-392579 describes, for example, the preparation of α -hexylcinnamaldehyde from benzaldehyde and octanal, potassium hydroxide being employed as the catalyst and glycol being employed as the solvent.

A drawback of the known method is that the selectivity with respect to, in particular, benzaldehyde is relatively low. Moreover, since a large quantity of solvent has to be employed, the production capacity is relatively low.

The object of the invention is to provide a method wherein α -alkylcinnamaldehydes can be prepared with a high selectivity with respect to benzaldehyde and alkanal employed, and by means of which a high production capacity can be accomplished. This is achieved, according to the invention, by employing pyrrolidine as the catalyst.

This is because, surprisingly, it was found that as a result of pyrrolidine being employed as the catalyst, it is possible to achieve a high selectivity with respect to benzaldehyde and alkanal, whereas the use of other amines resulted in much lower selectivities.

Additionally it was found that the reaction proceeds smoothly without a solvent, an increased production capacity being accomplished as a result. An attendant advantage, moreover, is that the reaction mixture can be worked up in a simple manner. By preference, therefore, the reaction is carried out in the absence of a solvent.

The method according to the invention can employ, as an alkanal, for example an aldehyde of the formula $R-CH_2-CHO$, where R preferably represents an alkyl group having 4-10 C atoms, in particular 6-7 C atoms. The benzaldehyde may or may not be substituted in the nucleus by groups which are inert during the aldol condensation.

The ratio of benzaldehyde to be employed to alkanal is not particularly critical. Owing to the generally high tendency of the alkanal to be reactive and the concomitant self-condensation of the alkanal, an excess of benzaldehyde with respect to alkanal is generally employed. Preferably, a molar ratio of benzaldehyde to alkanal of between 1.0 and 2.5, in particular between 1.2 and 1.8, is employed. Preferably, the alkanal is metered in over time to a reaction mixture which contains benzaldehyde and pyrrolidine.

The method according to the invention is suitable, in particular, for preparing α -hexylcinnamaldehyde by aldol condensation of benzaldehyde and n-octanal, in particular for preparing α -hexylcinnamaldehyde of olfactory quality. As a matter of fact, it was found that, in the aldol condensation of benzaldehyde and octanal with pyrrolidine as catalyst, relatively little α -hexyl-decenal, the aldol condensation product of octanal, is formed. α -Hexyldecenal cannot easily be separated by distillation from α -hexylcinnamaldehyde and has an adverse effect on

the quality of the odour.

The temperature at which the aldol condensation is carried out is not critical and is in practice often between 50 and 100°C, preferably between 75 and 95°C, in particular between 80 and 90°C.

The amount of pyrrolidine employed in the aldol condensation can vary within wide limits and is preferably between 0.05 and 0.5 molar equivalent, calculated on the basis of the amount of alkanal employed, in particular between 0.07 and 0.20 molar equivalent. The best results in the preparation of α -hexylcinnamaldehyde were achieved with 0.12-0.15 molar equivalent of pyrrolidine on the basis of the amount of octanal employed.

During the aldol condensation a quantity of an acid is preferably also present. This is because it was found that the selectivity can thereby be increased even further. Suitable acids are, for example, carboxylic acids, in particular acetic acid and/or octanoic acid, mineral acids, in particular sulphuric acid or hydrochloric acid, or organic acids, for example p-toluenesulphonic acid. The quantity of acid is preferably more than 0.05 milliequivalent of acid per gram of alkanal, in particular 0.1-1 milliequivalent of acid per gram of alkanal.

From the reaction mixture obtained after the aldol condensation it is then possible, in a simple manner, to isolate the α -alkylcinnamaldehyde, of olfactory quality if desired, for example by washing the crude reaction mixture with an NaOH solution and neutralizing with acid, followed by phase separation, after which the organic phase is distilled, benzaldehyde being liberated in the process which can be recycled to the aldol condensation, and the main fraction, which mainly consists of the α -alkylcinnamaldehyde, being isolated or, if required,

once more being subjected to distillation, in order to obtain α -alkylcinnamaldehyde of olfactory quality.

The method according to the invention can be implemented either as a batch or as a continuous process.

The invention will now be explained in more detail with reference to the following examples without, however, being limited thereto.

Example I

A double-walled glass reactor having a volume of 0.25 litre, which was provided with a turbine stirrer, water cooler, metering line and thermocouple, was successively charged with: 91.8 grams of benzaldehyde (0.86 mol), 6.15 grams of pyrrolidine (0.086 mol) and 0.15 gram of diphenylamine (as a stabilizer). The contents of the reactor were then heated, with the aid of an oil thermostat, to 85°C. From a reservoir, n-octanal was then metered in, below the liquid surface, with the aid of a metering pump. In total, 74.8 grams of octanal (0.58 mol), whose acid level had been set, with the aid of acetic acid, to 0.25 meq/g of octanal, are metered in over 3 hours. After the octanal had been metered in, the reaction was allowed to continue for a further 15 minutes, and the contents were then cooled down to room temperature and analysed with the aid of GLC.

The conversion of the benzaldehyde (bald) amounted to 65.6% and the degree of conversion of octanal to 100%. The selectivities of benzaldehyde and octanal to give α -hexylcinnamaldehyde (α -hex) were 94.9% and 96.2%, respectively, while the selectivity of octanal to give α -hexyldecenal (α -HD) was 1.0%.

Comparative experiments A to E inclusive

In a similar manner as described in Example I, the experiments listed below were carried out, except that pyrrolidine as the catalyst was replaced by piperidine, diethylamine, n-propylamine, triethylamine and d,l-phenylalanine, respectively. The results are represented in Table 1.

TABLE 1

Amine	Conv. octanal %	Conv. bald. %	Sel. α -hex with respect to octanal %	Sel. α -HD with respect to octanal %	Sum sel. with respect to octanal %	Sel. α -hex with respect to bald. %
Piperidine	84.2	29.3	45.1	32.3	77.4	84.3
Diethylamine	68.9	14.0	12.0	44.0	56.0	38.4
n-Propylamine	68.6	18.3	40.2	7.4	47.6	97.5
Triethylamine	2.0	1.2	0.0	35.3	35.3	0.0
Phenylalanine	75.0	18.8	21.1	58.2	79.3	55.7

Example II

The reaction was carried out in a 2.5 litre double-walled glass reactor provided with a cooler, turbine stirrer (6 blades), thermocouple and a submerged metering tube. A mixture of 1065 grams of benzaldehyde (10.0 mol), 48.8 grams of pyrrolidine (0.679 mol) and 1.8 grams of diphenylamine was heated to 85°C. Over a period of 180 minutes, 878 grams of acidified (0.34 meq/gram) octanal (6.648 mol) were metered in at 85°C. Acidification of the octanal was effected with 16.9 grams of acetic acid (0.281 mol). The reaction was allowed to continue at 85°C for a further 15 minutes. The reaction mixture was cooled to 65°C and washed at 50°C, for 15 minutes, with 500.3 grams of 5% strength aqueous NaOH solution (0.625 mol). After neutralization with 78 grams of acetic acid (1.30 mol) for 15 minutes at 50°C, the reaction mixture was separated at 50°C, over a period of 5 to 6 minutes. The organic layer (1869.8 grams) contained 25.5% of benzaldehyde, 2.1% of octanal, 59.8% of α -hexylcinnamaldehyde and 4.6% of α -hexyldecenal. The degrees of conversion of benzaldehyde and octanal were 55.2% and 95.5%, respectively. The selectivity in producing α -hexylcinnamaldehyde was 93.5% with respect to benzaldehyde and 81.4% with respect to octanal.

Example III

The reaction was carried out in the same reactor and by the same method as in Example II. A mixture of 1065 grams of benzaldehyde (10.0 mol), 73 grams of pyrrolidine (1.02 mol) and 1.8 grams of diphenylamine was heated to 85°C. Over a period of 180 minutes, 875 grams of acidified (0.20 meq/gram) octanal (6.69 mol) were metered in at 85°C. The reaction mixture was cooled to 65°C and washed at 50°C, for 15 minutes, with 970 grams of 0.76M aqueous Na_2CO_3 .

solution. After neutralization with 100 grams of acetic acid (1.68 mol), the reaction mixture was separated at 50°C, over a period of 15 minutes. The organic layer (1864 grams) contained 19.9% of benzaldehyde, 0.3% of octanal, 72.6% of α -hexylcinnamaldehyde and 0.7% of α -hexyldecenal. The degrees of conversion of benzaldehyde and octanal were 65.0% and 99.4%, respectively. The selectivity producing α -hexylcinnamaldehyde was 95.9% with respect to benzaldehyde and 94.1% with respect to octanal.

Example IV

The reaction was carried out in a 30 litre reactor (D = 300 mm), provided with an open turbine stirrer (D = 100 mm) and a submerged metering tube which is positioned next to the stirrer blades. The reactor was inerted with the aid of N₂ and preheated to 60°C. 8300 grams of benzaldehyde (78.1 mol), 561 grams of pyrrolidine (7.8 mol) and 16 grams of diphenylamine were metered into the reactor and then heated to 85°C. Over a period of 180 minutes, 6745 grams of octanal (52.1 mol), admixed with 81 grams of acetic acid (1.35 mol), were metered in at 85°C. The reaction was allowed to continue at 85°C for a further 15 minutes.

After the reactor contents had been cooled to 65°C, 3930 grams of 5% strength aqueous NaOH solution were added and the mixture stirred for 15 minutes at 50°C. The reaction mixture was then neutralized with 790 grams of acetic acid (13.0 mol) and stirred for 15 minutes at 50°C-55°C. After a separation at 50°C for 15 minutes, the organic phase (14.2 kilograms) was distilled. The organic phase contained 19.1% of benzaldehyde, 0.2% of octanal, 75.0% of α -hexylcinnamaldehyde and 0.5% of α -hexyldecenal.

The organic phase was distilled under reduced

pressure ($p = 5-10$ mbar). After the lights had been removed, the excess of benzaldehyde was distilled off; this can be recycled into the preparation. After a small intermediate fraction had been removed, α -hexylcinnamaldehyde was then isolated as the main fraction having a purity of $> 98\%$. Redistillation of this main fraction under reduced pressure ($p = 5-10$ mbar) afforded, after separation of a small amount of forerun, a main fraction of α -hexylcinnamaldehyde of olfactory quality and a purity $> 99\%$.

1. Abstract

The invention relates to a method for preparing an α -alkylcinnamaldehyde via aldol condensation of a benzaldehyde and an alkanal, pyrrolidine being employed as a catalyst. The method is suitable, in particular, for preparing α -hexylcinnamaldehyde by aldol condensation of benzaldehyde and n-octanal, in particular for preparing α -hexylcinnamaldehyde of olfactory quality, since it was found that, in the method according to the invention, relatively little α -hexyldecenal, the aldol condensation product of n-octanal, is formed.

Preferably, the aldol condensation is carried out without a solvent in the presence of an acid, and the alkanal is metered in over time to a mixture which contains pyrrolidine and benzaldehyde.